

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000914

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0028299
Filing date: 23 April 2004 (23.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office

출원 번호 : 특허출원 2004년 제 0028299 호
Application Number 10-2004-0028299

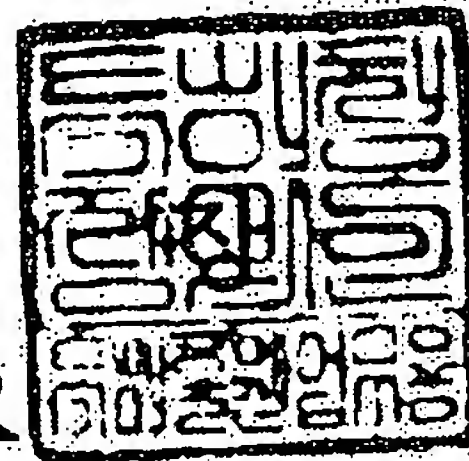
출원 일자 : 2004년 04월 23일
Date of Application APR 23, 2004

출원인 : 주식회사 센테크
Applicant(s) CENTech.Co.,Ltd

2005 년 06 월 09 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.04.23
【발명의 국문명칭】	카본유연성 발열구조체 제조용 전도성 조성물과 이를 이용한 카본유연성 발열구조체 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Composition for producing Carbon Flexible Heating Structure and Carbon Flexible Heating Structure using the same and Manufacturing Method Thereof
【출원인】	
【명칭】	주식회사 센테크
【출원인코드】	1-2004-010488-6
【대리인】	
【성명】	한창옥
【대리인코드】	9-2003-000185-1
【포괄위임등록번호】	2004-023787-3
【대리인】	
【성명】	장원식
【대리인코드】	9-2003-000187-3
【포괄위임등록번호】	2004-023788-1
【발명자】	
【성명】	박상구
【출원인코드】	4-2002-028186-1
【우선권 주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허

【출원번호】	10-2004-0021056
【출원일자】	2004.03.29
【증명서류】	미첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 한창옥 (인) 대리인 장원식 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원
【가산출원료】	27 면 0 원
【우선권주장료】	1 건 20,000 원
【심사청구료】	21 항 781,000 원
【합계】	839,000 원
【감면사유】	소기업(70%감면)
【감면후 수수료】	265,700 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 소기업임을 증명하는 서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 액상 실리콘(silicon)고무와 도전성 카본블랙(carbon black)의 혼합물로 이루어지거나 또는 액상 실리콘고무와 흑연 분말(graphite powder)의 혼합물로 이루어진 전도성 조성물에 있어서, 각각 그 혼합비율은 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 질량비는 100 : 1 ~ 15이고, 액상 실리콘고무와 흑연 분말의 질량비는 100 : 10 ~ 150인 것을 특징으로 한다.

또한, 전도성 조성물을 이용한 카본유연성 발열구조체 및 이의 제조방법에 관한 발명으로, 액상 실리콘고무와 충전제로 이루어진 전도성 조성물을 혼합하는 단계, 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 혼합물에 액상 실리콘고무의 질량 대비 1 ~ 100% 비율로 희석제를 첨가하여 교반하는 단계 및 일정한 형상으로 성형한 후에 이를 경화시키는 성형 및 경화단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체는 자기제어저항발열 기능과 탁월한 유연성을 겸비하고 있으므로, 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체의 응용분야가 획기적으로 증가하게 되는 효과가 있다.

【대표도】

도 5

【색인어】

전도성 입자, 저항물질, 열팽창계수, 자기제어저항발열

【명세서】

【발명의 명칭】

카본유연성 발열구조체 제조용 전도성 조성물과 이를 이용한 카본유연성 발열구조체 및 이의 제조방법{Composition for producing Carbon Flexible Heating Structure and Carbon Flexible Heating Structure using the same and Manufacturing Method Thereof}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체의 제조 공정도이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 카본유연성 발열메쉬의 구조를 나타낸 평면도이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 카본유연성 발열메쉬의 단면도이다.
- <4> 도 4는 실온 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물의 미세구조를 도시한 단면도이다.
- <5> 도 5는 실온보다 고온의 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물의 미세구조를 도시한 단면도이다.
- <6> 도 6은 기존 PTC 소자의 온도-저항 특성곡선이다.
- <7> 도 7은 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체의 온도-저항 특성곡선이다.
- <8> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>
- <9> 110 : 혼합단계 120 : 교반단계
- <10> 130 : 성형 및 경화단계 200 : 카본유연성 발열메쉬

- <11> 210a, 210b : 단자부 220 : 난줄
- <12> 230 : 씨줄 240 : 구조 틀
- <13> 250 : 전도성 조성물 260 : 절연코팅
- <14> 310 : 도전성 카본블랙 320 : 액상 실리콘고무

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <15> 본 발명은 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 질량비가 100 : 1 ~ 15인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물과, 전도성 조성물을 일정한 형상으로 만들어지는 것 또는 전도성 조성물을 일정한 형상을 갖는 구조 틀에 코팅하여 만들어지는 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <16> 기능성 고분자의 한 분야로서 전기 전도성 고분자의 중요성이 점차 커지고 있으며, 이러한 고분자 재료에 전기 전도성을 부여함으로써 고분자 물질의 유용한 물리 화학적 성질을 갖도록 하고, 기능성이 우수한 재료를 얻을 수 있을 뿐 아니라 생산 원가면에서도 저렴한 재료를 얻을 수 있다.
- <17> 일반적으로 많은 고분자 물질들은 절연성이 좋은 재료로 인식되어 오고 있으며, 고분자 재료는 낮은 전기 전도도로 인하여 전기 절연재로서 뛰어난 역할을 하지만 카본블랙(Carbon Black), 카본화이버(Carbon Fiber), 금속가루 등의 충전제를 넣어주면 전기 전도체로서의 역할을 하게 된다.

- <18> 상기 첨가된 충전제는 고분자 재료 내에서 전기적인 경로를 형성하여 전자들의 통로로 작용하게 됨으로써 전기전도체가 될 수 있는 것이다.
- <19> 상기의 전도성 충전제가 함유된 반결정성(半結晶性) 고분자는 온도를 증가시키면 고분자의 용융 영역에서 열적 팽창으로 인하여 고분자 내에 있는 충전제 입자 사이의 간격이 증가하게 되어 전자의 흐름이 방해받게 된다.
- <20> 이러한 고분자에 PTC(Positive Temperature Coefficient) 기능을 부여하기 위해 첨가해 주는 전도성 충전제는 주로 카본블랙(Carbon Black) 과 카본화이버(Carbon Fiber)가 사용되며, 고분자 재료로는 주로 폴리에틸렌(Polyethylene)과 같은 결정성 고분자를 사용한다.
- <21> 이에 따라 상기 고분자 재료는 온도가 증가함에 따라 저항이 갑자기 크게 증가하는 현상이 나타나는데, 이를 정특성 온도계수 또는 PIC 현상이라고 한다.
- <22> 즉, 낮은 온도에서는 비교적 작은 저항치를 갖지만 일정한 온도에 이르면 갑자기 저항이 증가하여 전류가 흐르기 어렵게 되는 현상으로, 이러한 급격한 성질의 변화를 가져오는 온도를 급변점온도(switching temperature) 또는 큐리온도(Curie temperature)라고 한다.
- <23> 상기 급변점 온도는 일반적으로 최소저항값 또는 기준 온도(섭씨 25도) 저항값의 2배에 대응하는 온도로 정의되며, 재료 특성의 중요한 파라미터(parameter)가 된다.
- <24> 또한, 상기 급변점온도는 그 재료의 성분을 변화시킴으로써 고온 또는 저온

쪽으로 이동시킬 수 있어 다양한 소자의 재료로서 이용될 수 있다.

<25> 예를 들면, 저항-온도 특성을 이용한 온도센서나 과열보호, 전류-전압 특성을 이용하는 히터, 또는 전류감쇄특성을 이용하는 딜레이(delay) 회로나 소자(消磁)회로 등의 분야에 응용될 수 있다.

<26> 상기의 응용분야 중에서, 과열이나 과전류가 흐를 때 이로 인한 제품이나 전자회로의 손상을 방지하기 위하여 사용되는 경우를 살펴보면, 고분자를 이용한 PTC는 과열에 대한 보호기능과 과부하에 대한 보호기능을 모두 훌륭히 수행할 수 있는 장점이 있다.

<27> 이는 과부하 보호용으로 사용되는 퓨즈(fuse)의 경우에는 과전류에 대하여 뛰어난 보호성능을 가지지만 과전류로 인하여 퓨즈가 끊어져 전류가 차단되었을 경우 퓨즈를 교환해 주어야 하는 불편함이 있고, 바이메탈(bimetal) 스위치의 경우에는 뛰어난 온도 보호성과 복귀기능을 제공해 주기는 하지만, 과전하에 대하여 민감하지 못해 정밀한 전자회로 등에는 사용이 어렵다는 것에 비하면 우수한 특성이라 하겠다.

<28> 또한, 고분자 PTC 소재는 기존의 세라믹 PTC의 낮은 전도도, 높은 공정단가, 그리고 고정된 형태라는 제약을 받는 단점을 보완하여 보다 우수한 성질의 PTC 소재로 이용될 수 있으며, 특히 최소 저항이 크게 작아지고, 제작형태가 자유로우므로 소형 기구 설계에 이미 활발히 쓰이고 있으며, 이는 급속히 증가하는 추세이다.

<29> 그리고 열이나 전류에 의해 차단 후 온도가 내려가고, 과전류가 제거되면 교

체의 불편함 없이 자동으로 복귀되는 기능 또한 갖는다.

<30> 이러한 PTC 특성 뒤에 고분자의 용융 상태에서 전도성 입자의 분산상태의 변화로 새로운 전도 네트워크가 형성되어 반대로 저항이 크게 감소하는 부특성 온도 계수 또는 NTC(Negative Temperature Coefficient) 현상이 일어난다.

<31> PTC 효과에 의해 전도성 고분자에 부여된 특성은 상기 NTC 현상에 의해 그 특성을 잃어버릴 수 있기 때문에 NTC 현상은 PTC 현상에 큰 장애가 된다.

<32> NTC 현상은 용융상태에서의 가교에 의해 전도성 입자가 운동하게 되고, 이에 의하여 새로운 구조가 형성되어 일어나는 현상으로, 가교에 의해 전도성 입자를 강하게 부착시키는 네트워크를 형성시키고 전도성 입자의 운동을 억제시킴으로서 구조적인 안정을 얻을 수 있다.

<33> 그러나, 상기 고분자 PTC 소자는 전자 제품이나 전자회로의 손상을 방지하기 위한 용도로 사용되고, 제작 형태가 사유로우므로 소형기구 설계에 이미 활발히 쓰이고 있으나, NTC 현상을 억제하기 위해 가교제를 첨가하여 경화시키므로 단단한 플라스틱 구조를 갖게 됨으로써 일반적인 발열체 용도에 사용하는 데는 그 가공 및 용도에 있어서 제한이 있다는 문제점이 있다.

<34> 또한, 전도성 충전제가 함유된 반결정성 고분자는 온도를 증가시키면 고분자의 급변점온도(Switching temperature) 영역에서 열적 팽창으로 인하여, 고분자 내에 있는 충전제 입자 사이의 간격이 증가에 따라 반복적인 열수축과 열팽창 간의 진폭이 결정 용융점까지 계속적으로 일어나기 때문에 제품의 수명이 단축되는 문제

점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<35> 상술한 바와 같이 종래의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 내열성, 내한성, 내오존성, 전기절연성 등의 물리화학적 특성이 우수하며, 유연성이 탁월한 카본유연성 발열구조체와, 이에 사용되는 전도성 조성물 및 상기 카본유연성 발열구조체의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

<36> 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 카본유연성 발열구조체의 제조공정 단계를 단순화시켜 제조원가가 낮은 경제적인 제조방법을 제공하는데 있다.

<37> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 필요에 따라 전도성 조성물과 같은 재질인 액상 실리콘고무로와 희석제만을 혼합하여 교반한 혼합물을 상기 카본유연성 발열구조체의 표면에 코팅하여 절연시킴으로써, 반복되는 열팽창과 열수축의 주기적인 변화가 있더라도 상기 구조체의 박리현상이 일어나지 않는 우수한 성질의 카본유연성 발열구조체를 제공하는 데 있다.

<38> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 카본유연성 발열구조체의 제작 시, 그 성형단계에서의 구조 틀을 메쉬(mesh), 판상(板狀), 봉상(棒狀), 환상(環狀), 바(bar) 등 다양한 형상의 구조로 함으로써 다양한 분야에서 이용될 수 있는 카본유연성 발열구조체를 제공하는 데 있다.

【발명의 구성】

<39> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 액상 실리콘(silicon)고무와 도전

성 카본블랙(carbon black) 또는 흑연분말(graphite powder)의 혼합물로 이루어지는 전도성 조성물에 있어서, 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 질량비가 100 : 1 내지 15인 것 또는 상기 액상 실리콘고무와 흑연분말의 질량비가 100 : 10 내지 150인 것을 특징으로 한다.

<40> 여기서, 상기 액상 실리콘고무의 열팽창 계수가 200×10^{-6} 내지 $300 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ 의 범위에 속하는 것이 바람직하다.

<41> 또한, 상기 도전성 카본블랙 입자의 크기가 20 내지 40 나노미터(nm)이며, 디비피(DBP, dibutyl phthalate) 흡수량이 300 내지 500 ml/100g 인 것이 바람직하며, 상기 흑연분말의 입자 크기는 1 내지 $10\mu m$ 이며, 전기저항이 0.0005 내지 0.08 $\Omega \cdot cm$ 인 것이 바람직하다.

<42> 또한, 카본유연성 발열구조체의 제조방법에 있어서, 액상 실리콘고무와 충전제로 이루어진 전도성 조성물을 혼합하는 단계, 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 혼합물에 액상 실리콘고무의 질량 대비 1 ~ 100% 비율로 희석제를 첨가하여 교반하는 단계 및 일정한 형상으로 성형한 후에 이를 경화시키는 성형 및 경화 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<43> 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 액상실리콘고무와 도전성 카본블랙을 혼합한 전도성 조성물을 이용한 카본유연성 발열구조체가 메쉬의 형태로 성형된 경우를 중심으로 상세히 설명하기로 한다.

<44> 도 1은 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체를 제조하기 위한 공정 흐름도

를 도시한 것이다. .

- <45> 도면을 참조하면, 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙을 혼합하는 혼합 단계(110), 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 혼합물에 희석제를 첨가하여 교반하는 교반단계(120) 및 일정한 형상을 갖는 구조들에 도포 또는 코팅하여 경화시키는 성형 및 경화단계(130)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <46> 처음 혼합단계(110)에서는 액상 실리콘고무와 카본블랙(carbon black)이 혼합되고, 이때 상기 액상 실리콘고무와 카본블랙의 혼합비율은 질량비를 기준으로 하여 약 100 : 1 ~ 15 로 한다.
- <47> 다음으로 상기 액상 실리콘고무와 카본블랙의 혼합물에 희석제를 첨가하여 교반하는 교반단계(120)를 거치게 되는데, 이때, 상기 희석제는 톨루엔(toluene) 또는 크실렌(xylene)이 주로 사용된다.
- <48> 이와 같은 교반단계(120)를 거치는 상기 혼합물에 첨가되는 희석제는 상기 액상 실리콘고무의 질량비를 기준으로 하여 약 0 ~ 100%의 범위인 것이 바람직하다.
- <49> 이때, 상기 교반단계(120)에서 카본블랙의 함유량이 적으면 희석제를 첨가하지 않고도 상기 전도성 조성물의 유동성이 확보되나, 상기 카본블랙의 함유량이 높을수록 유동성이 떨어지게 되므로 희석제를 첨가하여 교반시 전도성 조성물의 유동성이 좋게 되는 것이다.
- <50> 상기와 같이 혼합단계(110) 및 교반단계(120)를 거친 전도성 조성물은 성형

및 경화단계(130)를 거치게 되고, 이에 따라 원하는 용도에 맞는 카본유연성 발열 구조체가 만들어지게 된다.

<51> 상기 교반된 혼합물인 전도성 조성물은 일정한 형상으로 성형한 후에 이를 경화시키거나 또는 일정한 형상의 구조 틀에 도포 또는 코팅하고 이를 경화시키게 되는데, 이때 상기 일정한 형상 또는 일정한 형상을 갖는 구조 틀은 메쉬(mesh), 판상(板狀), 봉상(棒狀), 환상(環狀), 바(bar) 등 다양한 형상의 구조가 사용될 수 있다.

<52> 아래의 표 1은 상기 전도성 조성물을 일정한 형상의 구조 틀에 코팅한 후 경화시간에 대한 것이다.

【표 1】

경화온도	경화시간
실온	4일 ~ 1주일
150 ℃	5 ~ 10 분
200 ℃	1 ~5 분

<54> 표 1을 참조하면, 상기 전도성 조성물을 경화시키는데 있어, 실온에서는 4 ~ 7일의 경화시간을 요하고, 섭씨 200도의 온도에서는 1 ~ 5분간으로 경화시간을 단축할 수 있음을 알 수 있다.

<55> 아래의 표 2는 본 발명에 따른 액상 실리콘고무와 폴리에틸렌의 열적성질을

비교한 표 및 실리콘 고무의 사용온도에 따른 사용수명을 나타낸 표이다.

<56> 상기 전도성 조성물에서 액상 실리콘고무를 사용하는 이유는 고분자 PTC에 사용되는 고분자 플라스틱 재료보다 상기 액상 실리콘고무의 경우가 내열성, 내한성, 내오존성, 전기절연성이 우수하며, 또한 유연성이 탁월한 성질을 갖고 있기 때문이다.

<57> 표 2에서 알 수 있듯이, 특히 액상 실리콘고무의 열팽창 계수(270×10^{-6})가 폴리에틸렌의 열팽창 계수($150 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$)보다 2배 정도 높기 때문에 카본유연성 발열구조체가 자기제어저항발열 기능을 갖게 되는 것이다.

【표 2】

항목	액상실리콘고무	폴리에틸렌(HDPE)
비중	1.04	0.94~0.97
유리전이온도(Tg)	-118~-132 ℃	-30 ℃
결정용융온도(Tm)	-	137 ℃
열팽창계수($10^{-6}/k^{-1}$)	270	150
연속사용온도	190 ℃	80~90 ℃

실리콘고무의 온도별 사용수명

온도범위	사용가능수명
-50~-30 ℃	10년 이상
-30~150 ℃	반영구적(20년 이상)
150~200 ℃	5~10년
200~250 ℃	1~2년
250~300 ℃	1~2개월
300~400 ℃	몇 주에서 몇 달

<59> 한편, 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체에 있어 액상 실리콘고무를 사
용함으로써 탁월한 유연성을 겸비하고 있으므로, 본 발명에 따른 카본유연성 발열
메쉬의 응용분야가 획기적으로 늘어나게 된다.

<60> 또한, 실리콘고무는 사용되는 온도 범위에 따라 사용가능 수명이 20년 이상
또는 반영구적인 사용도 가능하다.

<61> 아래의 표 3은 본 발명에 따른 도전성 카본블랙의 대표적인 물성표이다.

【표 3】

항목	Air Space Rate(%)	Primary Particle Diameter (nm)	Number of primary Particle(× 10 ¹⁵ piece/g)
전도성 카본블랙	60	40	38

<63> 상기 도전성 카본블랙의 대표적인 물성은 입자의 크기가 40 나노미터(nm)인 경우이고, 공극률은 60% 이며, 1g 당 38×10^{15} 개의 입자 수를 가진다.

<64> 이는 상기 도전성 카본블랙은 DBP(dibutyl phthalate) 흡수량이 300 내지 500 ml/100g 인 고전도성 구조 형태의 것이어야 한다는 것을 의미한다.

<65> 도 2는 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체중 메쉬 형태인 것(이하 카본유연성 발열메쉬로 칭함)의 구조를 나타낸 것이고, 도 3은 도 2에 개시된 카본유연성 발열메쉬의 단면도이나,

<66> 상기 카본유연성 발열메쉬(200)의 경우 씨줄(230)과 날줄(220)로 직조되는 직조물로서, 씨줄(230) 또는 날줄(220)의 양 단부에 전원을 공급하기 위한 단자로 직조물의 씨줄(230) 또는 날줄(220)보다 더 길게 형성되는 단자부(210a, 210b)를 구비한다..

<67> 상기 단자부(210a, 210b)는 전도성이 우수한 도체금속선으로 구성되며, 이때 상기 도체금속선은 전도성이 우수한 주석도금동선, 은선(銀線) 등을 사용하는 것이

바람직하다.

<68> 또한, 상기 구조 틀(240)에 코팅 또는 도포되는 전도성 조성물(250)은 구조 틀(240)에 0.05 내지 0.15 mm 정도의 두께로 하는 것이 바람직하다.

<69> 또한, 상기 카본 유연성 발열메쉬(200)는 필요에 따라 액상 실리콘고무와 희석제만을 혼합하여 교반한 혼합물을 상기 카본유연성 발열메쉬(200)의 표면에 코팅하여 절연시킬 수도 있다.

<70> 상기 절연코팅(260)은 전도성 조성물(250)과 같은 재질인 액상 실리콘고무로 되어 있기 때문에 반복되는 열팽창과 열수축의 주기적인 변화가 있더라도 상기 메쉬(200)의 박리현상이 일어나지 않는다는 장점이 있다.

<71> 다음으로, 자기제어저항발열 메카니즘을 상세하게 도 4와 도 5를 참조하여 설명한다.

<72> 도 4는 실온 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물의 미세구조를 도시한 단면도이며, 도 5는 실온보다 고온의 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물의 미세구조를 도시한 단면도이다.

<73> 도 4는 실온 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물(250, 도 6 참조)의 미세구조를 나타낸 것으로, 액상 실리콘고무(320) 속에 도전성 카본블랙(310)의 배향 정도가 도시되어 있으며, 도 5는 실온보다 온도가 상승된 고온의 상태에서 본 발명에 따른 전도성 조성물(250)의 미세구조를 도시한 단면도로서, 액상 실리콘고무(320) 속에 있는 도전성 카본블랙(310)의 배향 정도가 도시되어 있다.

<74> 상기 도전성 카본블랙(310) 입자 사이에는 액상 실리콘고무(320)로 채워지는 미세한 공간(narrow gap)을 두고 카본블랙(310)이 응집되어 있는 구조인데, 이 때 미세한 공간이 포텐셜 장벽(potential barrier) 역할을 하며, 열적 동요(thermal fluctuation)에 의해 전자가 이 미세한 공간을 넘어 터널링(tunneling)됨으로써 전기전도성이 발현된다.

<75> 본 발명에 따른 자기제어저항발열 기능은 상기 설명과 같이 터널링 전류(tunneling current)를 이용하는 것이며, 이러한 터널링 전류는 상기 실리콘고무(320)로 이루어진 미세한 공간의 차이가 1 nm 이내로 접근한 상태로 유지될 때 상기 미세한 공간 사이를 흐르게 되며, 거리에 매우 민감해서 거리의 변화에 지수함수적으로 반비례하게 변화한다.

<76> 반면, 온도가 상승되면 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 실리콘고무(320)로 채워진 미세한 공간의 사이가 넓어져 전기전도성이 낮아지고, 저항값이 상승하여 전기절연체로서의 역할을 하게 된다.

<77> 상기와 같이 작동하는 카본유연성 발열구조체의 바람직한 실시예를 도 6과 비교예 도 7을 참조하여 상세히 설명하겠다.

<78> 도 6은 기존 PTC 소자의 온도-저항 특성곡선이며, 도 7은 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체의 온도-저항 특성곡선이다.

<79> 도면을 참조하면, 실시예 1은 도전성 카본블랙 10% 함유량으로 구성된 카본유연성 발열메쉬시편으로, 실시예 2는 도전성 카본블랙 8% 함유량으로 구성된 카본

유연성 발열메쉬 시편으로 각각 온도-저항특성을 측정하였으며, 이의 측정결과를 이하의 표 4에 나타낸다.

【표 4】

<80>

온도 (℃)	저항률 ($\rho \cdot \text{cm}$)	
	실시예 1	실시예 2
20	91	-
30	129	150
40	144	220
50	156	267
60	170	312
70	187	416
80	208	468
90	250	625
100	267	939
110	312	1300
120	407	

<81> 비교예로서의 일반적인 고분자 PTC 소자의 온도-저항특성곡선이 도 7에 도시되어 있다.

<82> 기존 PTC 소자의 온도-저항특성곡선이 도 6에 도시되어 있는 바와 같이 PTC 소자는 각각의 고분자 재료의 결정 용융온도(T_m)에 의해 발열온도가 결정되며, 급변점 온도를 지나 일정한 온도에 이르면 저항률이 상승하지 않는 모습으로 나타난다.

<83> 그러나, 본 발명의 카본유연성 발열메쉬는 기존의 PTC 소자와는 달리 도 7에 도시되어 있는 바와 같이 온도-저항특성이 온도가 상승되면 체증적으로 저항이 상승하는 자기제어저항발열특성을 나타내고 있다.

<84> 한편, 다른 실시예로서, 상기 도전성 카본블랙 대신에 흑연분말을 이용할 수도 있다.

- <85> 상기 흑연분말을 충전제로 사용하게 되면, 상기 도전성 카본블랙의 경우에 비하여 흑인이 윤활성(lubricity)이 좋은 특성이 있기 때문에 액상 실리콘고무와의 배합이 용이하다는 장점이 있다.
- <86> 상기 액상 실리콘고무와 흑연분말의 혼합물로 이루어지는 전도성 조성물에 있어서, 상기 액상 실리콘고무와 흑연분말의 질량비는 100 : 10 ~ 150인 것이 바람직하다.
- <87> 여기서 상기 흑연분말의 평균 입자크기가 1 ~ 10 μ m이며, 전기저항은 0.0005 ~ 0.08 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다.
- <88> 또한, 액상 실리콘고무와 충전제로서 상기 도전성 카본블랙 또는 흑연분말을 혼합한 전도성 조성물의 강화재로서 단섬유(short staple)가 충전될 수 있으며, 상기 단섬유는 직경이 1 내지 50 μ m의 유리섬유, 탄소섬유 또는 흑연섬유 등이 이용될 수 있다.
- <89> 상기 단섬유를 강화재로 부가함으로써 액상의 전도성 조성물을 보강할 수 있을 뿐 아니라 상기 구조를 없이도 원하는 형상으로 성형하는 것이 용이해 지는 효과가 있다.
- <90> 이러한 본 발명에 의한 전도성 조성물 및 카본유연성 발열구조체는 온도센서(sensor), 온도보상(compensation)소자, 과열에 대한 보호, 히터(heater), 과전류 보호를 위한 전자회로 등의 분야에 응용될 수 있으며, 이는 위의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

【발명의 효과】

- <91> 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체 및 이의 제조를 위한 전도성 조성물은 내열성, 내한성, 내오존성, 전기절연성 등의 물리화학적 특성이 우수하녀, 자기제어저항발열 기능과 탁월한 유연성을 겸비하고 있으므로, 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체의 응용분야가 획기적으로 증가하게 된다.
- <92> 또한, 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체는 그 제조공정 단계를 단순화시켜 제조원가가 낮은 경제적인 제조방법을 제공할 수 있게 되는 장점이 있다.
- <93> 또한, 본 발명에 따른 카본유연성 발열구조체는 필요에 따라 전도성 조성물과 같은 재질인 액상 실리콘고무로와 희석제만을 혼합하여 교반한 혼합물을 상기 카본유연성 발열구조체의 표면에 코팅하여 절연시킴으로써, 반복되는 열팽창과 열수축의 주기적인 변화가 있더라도 상기 구조체의 바리현상이 일어나지 않는 우수한 성질의 카본유연성 발열구조체를 제공하는 데 있다.
- <94> 또한, 상기 카본유연성 발열구조체의 제작 시, 그 성형단계에서의 다양한 형상으로 성형하거나 구조 틀을 메쉬(mesh), 판상(板狀), 봉상(棒狀), 환상(環狀), 바(bar) 등 다양한 형상의 구조로 함으로써 다양한 분야에서 이용될 수 있는 효과가 있다.
- <95> 본 발명은 상기에 설명되고 도면에 예시된 것에 의해 한정되는 것은 아니며, 다음에 기재되는 청구의 범위 내에서 더 많은 변형 및 변용예가 가능한 것임은 물론이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

액상 실리콘(silicon)고무와 도전성 카본블랙(carbon black)의 혼합으로 이루어진 전도성 조성물에 있어서, 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 질량비가 100 : 1 ~ 15인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 도전성 카본블랙의 입자 크기가 20 내지 40 nm이며, 디비피(DBP, dibutyl phthalate) 흡수량이 300 내지 500 ml/100g 인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 3】

액상 실리콘(silicon)고무와 흑연 분말(graphite powder)의 혼합물로 이루어진 전도성 조성물에 있어서, 상기 액상 실리콘고무와 흑연 분말의 질량비가 100 : 10 ~ 150인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 4】

제 3항에 있어서,

상기 흑연분말의 입자 크기가 1 내지 10 μ m이며, 전기저항이 0.0005 내지 0.08 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 5】

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

상기 액상 실리콘고무의 열팽창계수가 200×10^{-6} 내지 $300 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$

인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 6】

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

상기 전도성 조성물의 유동성을 원활하게 하기 위하여 희석제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 7】

제 6항에 있어서,

상기 희석제는 톨루엔(toluene) 또는 크실렌(xylene)인 것을 특징으로 하는 전도성 조성물.

【청구항 8】

액상실리콘고무와 카본블랙이 질량비로 100 : 1 내지 15의 범위에서 혼합된 전도성 조성물을 일정한 형상으로 성형하고, 경화함으로써 만들이는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 9】

액상실리콘고무와 흑연 분말이 질량비로 100 : 10 내지 150의 범위에서 혼합

된 진도성 조성물을 일정한 형상으로 성형하고, 경화함으로써 만들어지는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 10】

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 카본유연성 발열구조체는 메쉬, 봉상, 판상, 환상, 바의 형태인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 11】

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 카본유연성 발열구조체는 진도성 조성물의 강화재로서 단섬유(short staple)가 충전된 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체..

【청구항 12】

제 10항에 있어서,

상기 메쉬는 씨줄과 날줄로 지조되는 직조물로서, 상기 직조물의 씨줄 또는 날줄보다 더 길게 형성되는 단자부를 구비하며, 상기 단자부는 진도성이 우수한 도체 금속선인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 13】

제 12항에 있어서,

상기 단자부는 주석도금동선, 은선(銀線)인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 14】

제 11항에 있어서,

상기 단섬유는 직경이 1 내지 50 μm 이고, 유리섬유, 탄소섬유 및 흑연섬유 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 15】

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 카본유연성 발열구조체의 표면에 액상 실리콘고무와 희석제를 혼합하고 교반한 절연성 혼합물로 구성된 절연코팅을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체.

【청구항 16】

액상 실리콘고무와 충전제로 이루어진 전도성 조성물을 혼합하는 단계;

상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙의 혼합물에 액상 실리콘고무의 질량 대비 1 ~ 100% 비율로 희석제를 첨가하여 교반하는 단계;

인정한 형상으로 성형한 후에 이를 경화시키는 성형 및 경화단계를 포함하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

【청구항 17】

제 16항에 있어서,

상기 전도성 조성물은 상기 액상 실리콘고무와 도전성 카본블랙이 질량비로 100 : 1 내지 15인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

【청구항 18】

제 16항에 있어서,

상기 전도성 조성물은 상기 액상 실리콘고무와 흑연분말이 질량비로 100 : 10 내지 150인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

【청구항 19】

제 16항에 있어서,

상기 성형 및 경화단계에서 그 형상이 메쉬, 봉상, 판상, 환상 또는 바의 형태로 된 구조물에 상기 전도성 조성물을 도포 또는 코팅하여 성형하는 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

【청구항 20】

제 19항에 있어서,

상기 전도성 조성물을 상기 구조물에 도포 또는 코팅하는 데 있어, 그 두께가 0.05 내지 0.15 mm 인 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

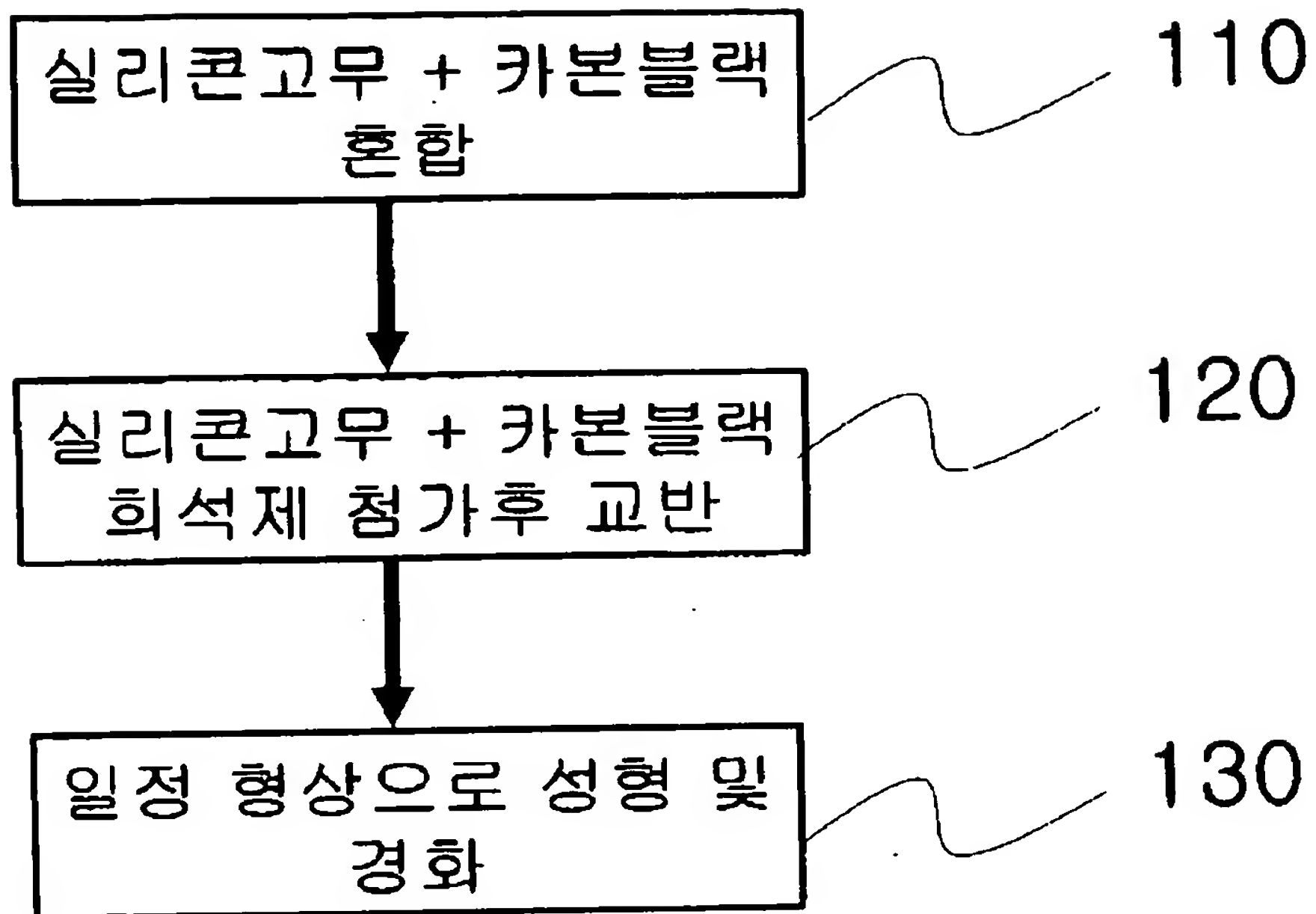
【청구항 21】

제 16항에 있어서,

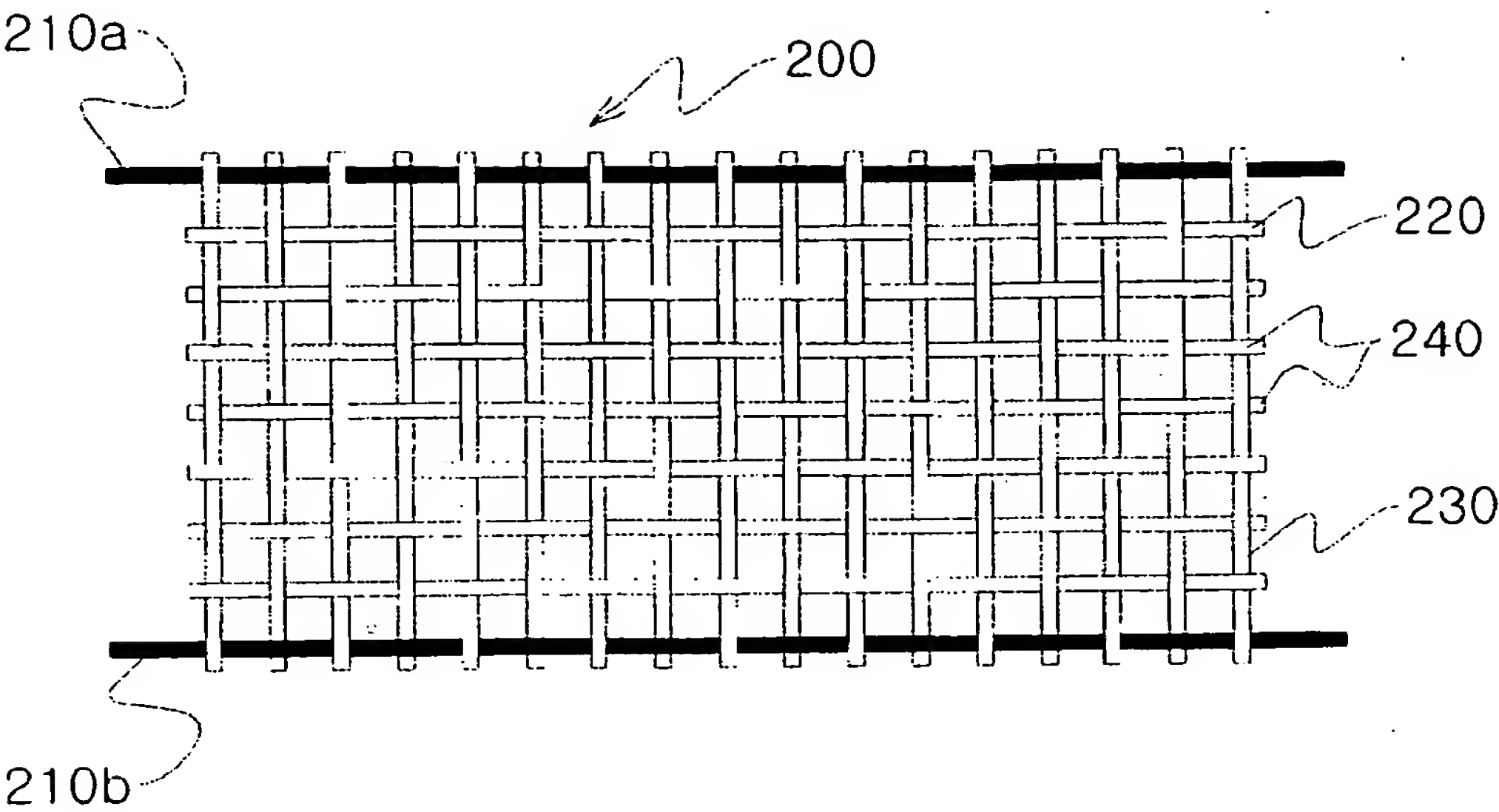
상기 성형 및 경화단계에서 그 형상이 메쉬, 봉상, 판상, 환상 또는 바의 형태로 성형하는 것을 특징으로 하는 카본유연성 발열구조체의 제조방법.

【도면】

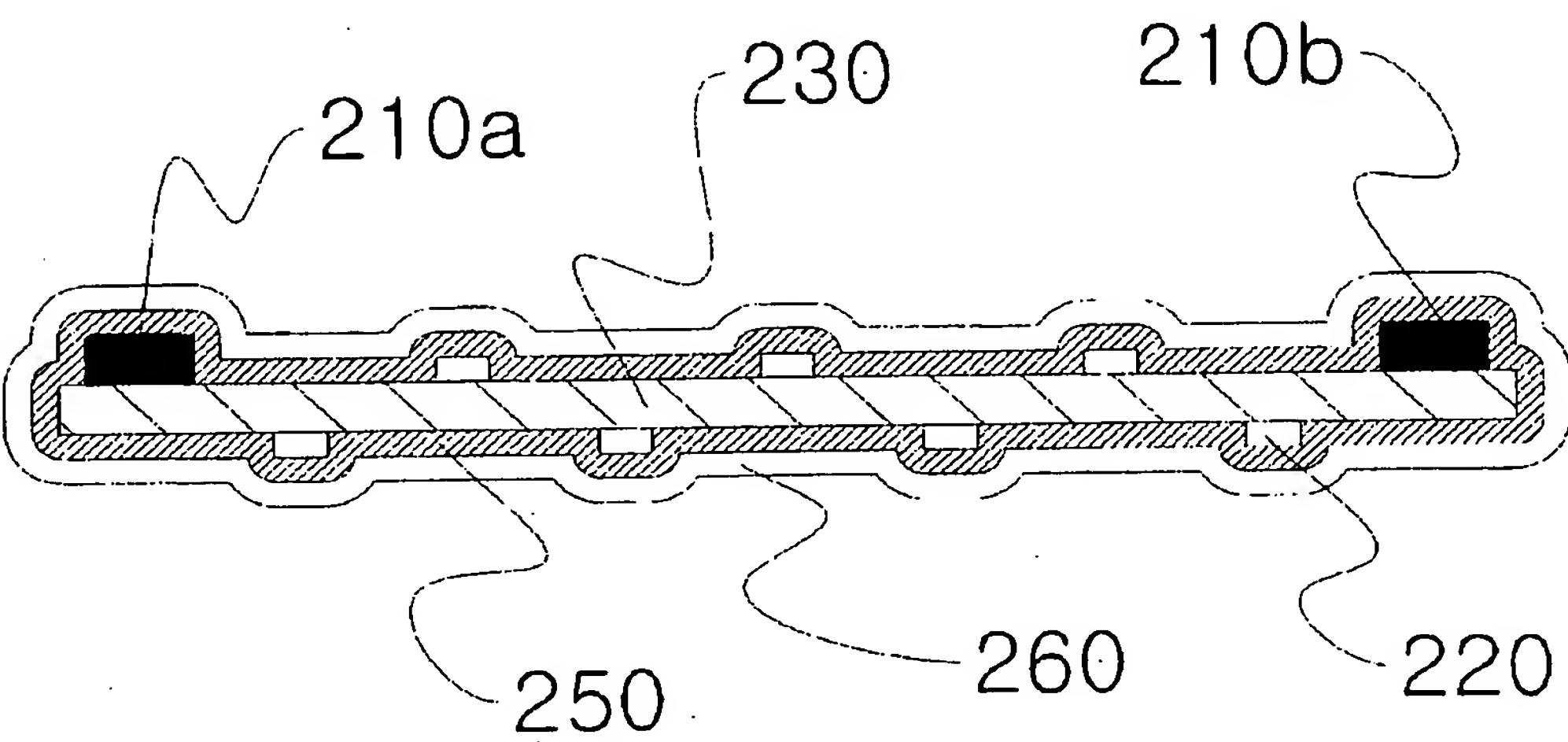
【도 1】



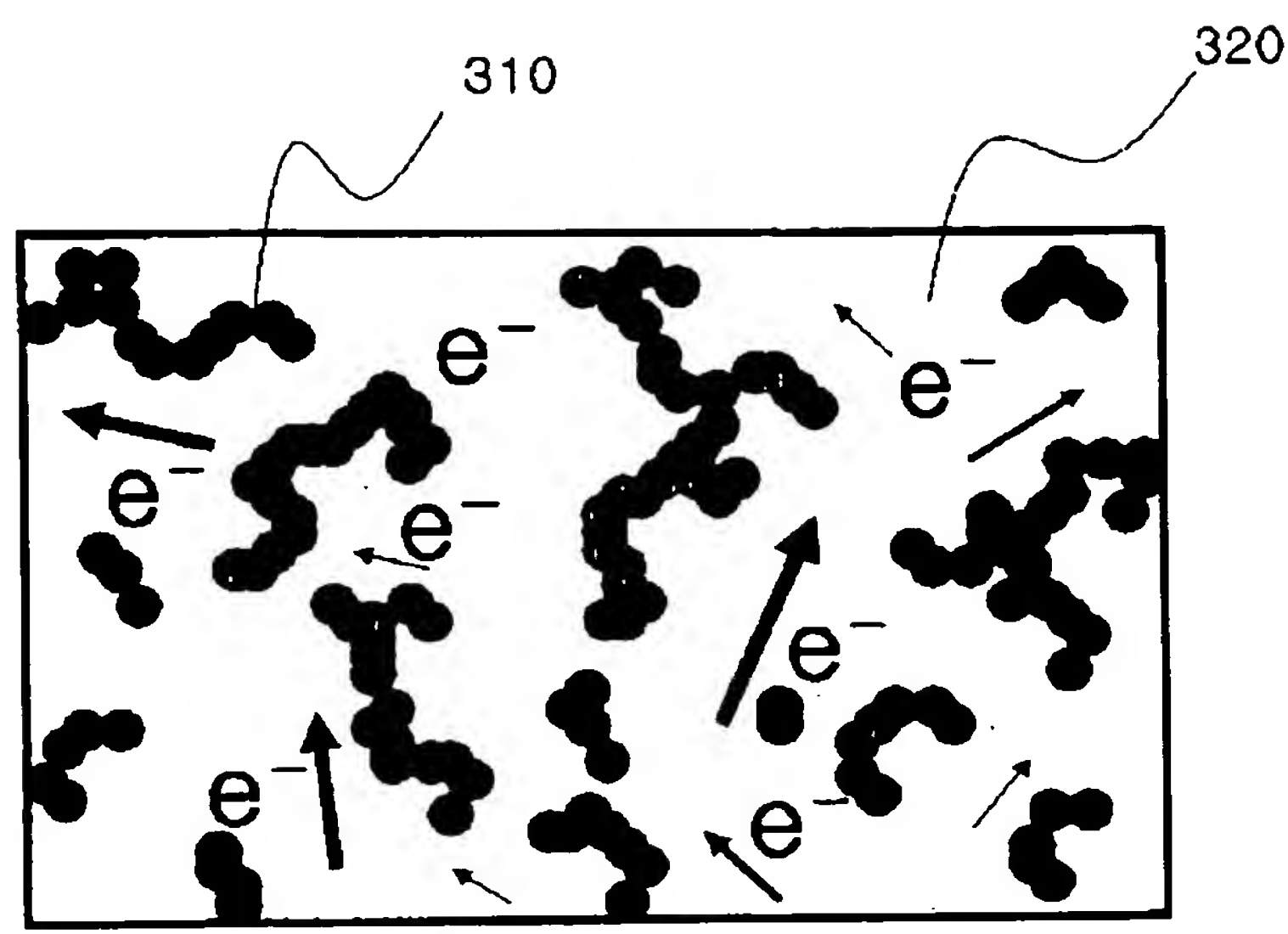
【도 2】



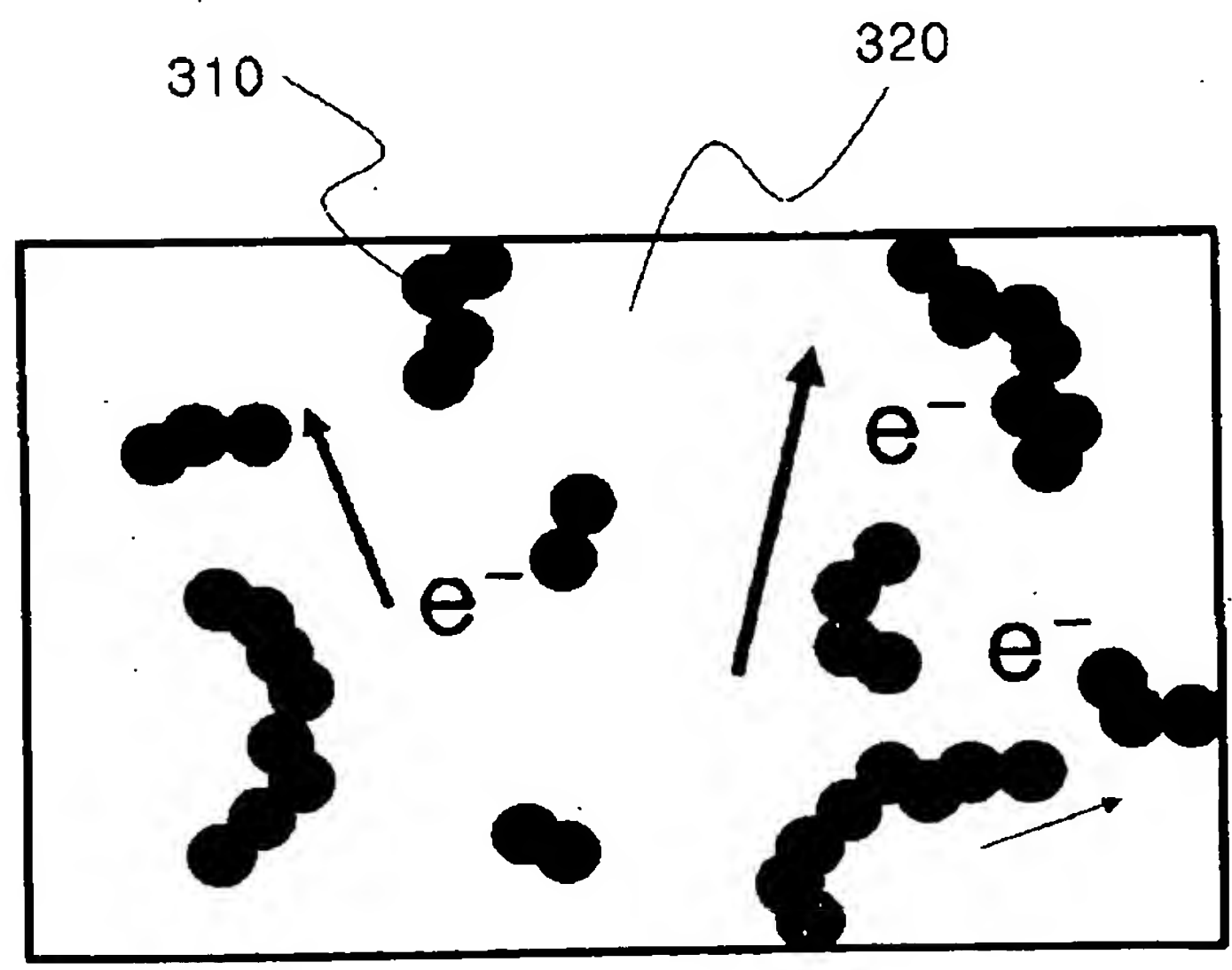
【도 3】



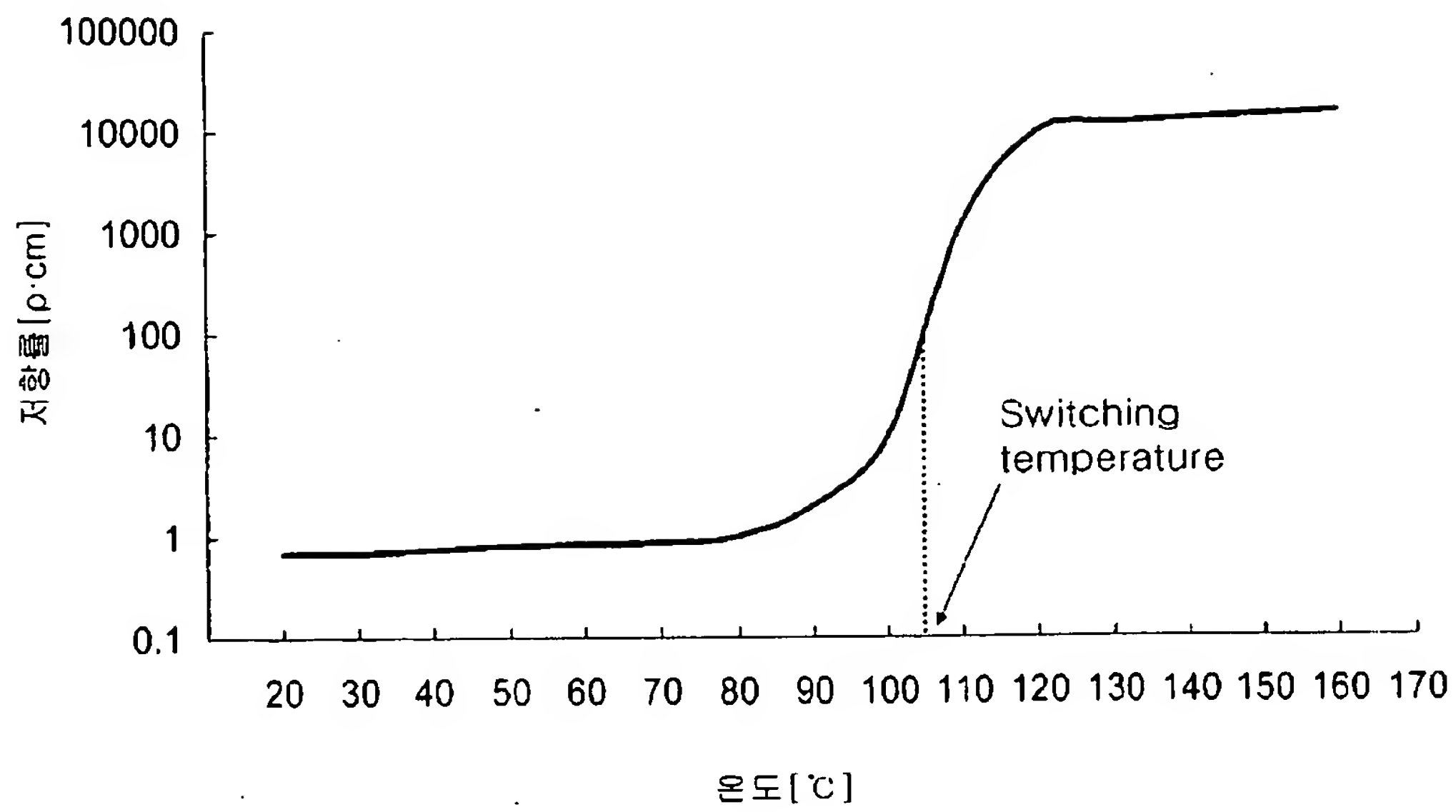
【図 4】



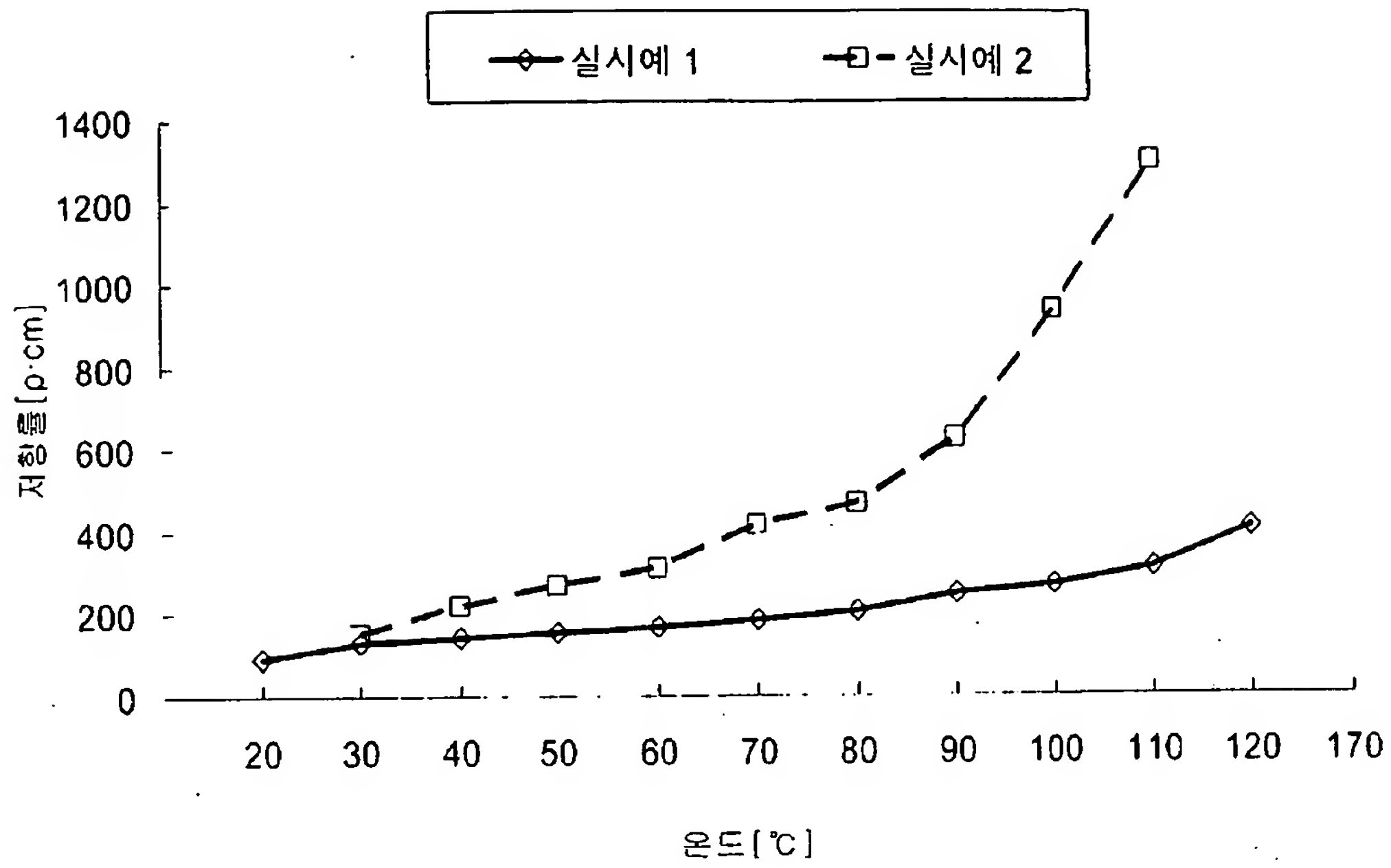
【図 5】



【도 6】



【도 7】



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

CHANG & HAN PATENT & LAW FIRM
1405, Gangnam Building
1321-1, Seocho-dong, Seocho-gu
Seoul 137-857
RÉPUBLIQUE DE CORÉE

Date of mailing (day/month/year) 11 November 2005 (11.11.2005)	
Applicant's or agent's file reference opul050003	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/KR2005/000914	International filing date (day/month/year) 29 March 2005 (29.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 29 March 2004 (29.03.2004)
Applicant CENTECH CO., LTD. et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
29 March 2004 (29.03.2004)	10-2004-0021056	KR	30 June 2005 (30.06.2005)
23 April 2004 (23.04.2004)	10-2004-0028299	KR	30 June 2005 (30.06.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Rodolfo CLEMENTE

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 338 7090
Telephone No. +41 22 338 8456

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CNAFV9A1

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 11 November 2005 (11.11.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 29 March 2005 (29.03.2005) Priority date (day/month/year) 29 March 2004 (29.03.2004)
Applicant's or agent's file reference opul050003	
International application No. PCT/KR2005/000914	
International publication date (day/month/year)	
Applicant CENTECH CO., LTD. et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was not furnished in receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
29 March 2004 (29.03.2004)	10-2004-0021056	KR	30 June 2005 (30.06.2005)
23 April 2004 (23.04.2004)	10-2004-0028299	KR	NR

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Rodolfo CLEMENTE

Facsimile No. +41 22 338 7090
Telephone No. +41 22 338 8456Facsimile No. +41 22 338 82 70
Form PCT/IB/304 (January 2004)

CNAFVSL5